7.3 Fluktuations-Dissipationstheorem II

- $$\Delta\bar{x}(t) = F\int_{-\infty}^{0}\chi(t-t')\,dt' \qquad (7.10)$$

$$\Delta\bar{x}(t) = C(t)\,\beta F + O((\beta F)^2) \qquad (7.13)$$

$\leftarrow \langle \Delta x(0)\,\Delta x(t)\rangle$

(i) Herleitung:

- Setze: (7.10) = (7.13)

$$\Delta\bar{x}(t) = C(t)\,\beta F = F\int_{-\infty}^{0}\chi(\underbrace{t-t'}_{\tau})\underbrace{dt'}_{-d\tau}$$

$$\longrightarrow \beta C(t) = -\int_{\infty}^{t}\chi(\tau)\,d\tau$$

$$\longrightarrow \boxed{\chi(t) = \begin{cases} -\beta\frac{d}{dt}C(t), & t>0 \\ 0, & t<0 \end{cases}} \qquad (7.14)$$

- Betrachte:

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2i}\left[\chi(\omega) - \chi^*(\omega)\right]$$

$$\text{mit } \chi(\omega) \overset{(7.14)}{=} -\beta\int_{0}^{\infty}\left[\frac{d}{dt}C(t)\right]e^{i\omega t}\,dt$$

$$= -\beta\left[C(t)e^{i\omega t}\Big|_0^\infty - i\omega\int_0^\infty C(t)e^{i\omega t}\,dt\right]$$

$$\overset{C(\infty)=0}{=} \beta C(0) + \beta i\omega\int_0^\infty C(t)\,e^{i\omega t}\,dt$$

$$\longrightarrow \chi''(\omega) = \frac{1}{2i}\left[\beta(i\omega)\int_0^\infty \dots + \beta i\omega\int_0^\infty \underbrace{C(t)}_{=C(-t)}e^{-i\omega t}\,dt\right]$$

$$\left[\begin{matrix}\text{mit}\\ -t\to t\end{matrix}\right] \int_{-\infty}^{0} C(t)\, e^{i\omega t}\, dt$$

$$= \frac{\beta\omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\, C(t)\, dt$$

$$\boxed{C(\omega) = \frac{2 k_B T}{\omega}\, \chi''(\omega)} \qquad (7.15)$$

... Fluktuations-Dissipationstheorem

Fluktuationen im therm. GG

Dissipation von Energie

(ii) <u>Verallgemeinerung</u>

$$\boxed{\begin{aligned} x_i(\underline{k},\omega) &= \chi_{ij}(\underline{k},\omega)\, F_j(\underline{k},\omega) \\ \xleftrightarrow{FT} \quad x_i(\underline{r},t) &= \iint d^3r'\, dt'\, \chi_{ij}(\underline{r}-\underline{r}', t-t')\, F_j(\underline{r}', t') \end{aligned}} \qquad (7.16)$$

... zeitlich und räumlich nichtlokale lineare Antwort $\underline{x}$ auf generalisierte Kraft $\underline{F}$ in homogenem System

$\longrightarrow$ Dissipations-Fluktuationstheorem: (7.17)

$$\boxed{\begin{aligned} &C_{ij}(\underline{k},\omega) = \frac{2 k_B T}{\omega}\, \chi''_{ij}(\underline{k},\omega) \\ &\text{mit } C_{ij}(\underline{k},\omega) = \iint d^3r\, dt\, \langle x_i(\underline{0},0)\, x_j(\underline{r},t)\rangle\, e^{i(\omega t - \underline{k}\cdot\underline{r})} \end{aligned}}$$

(iii) Wiener-Khintchine-Theorem:

- Betrachte: eine Variable, nur Zeit

Berechne: $\langle x(\omega)x^*(\omega')\rangle = \iint \underbrace{\langle x(t)x^*(t')\rangle}_{\substack{C(t'-t)=C(t-t') \\ [\text{im therm. GG}]}} e^{i(\omega t-\omega' t')}\,dt\,dt'$

$$= \iint C(t-t')\, e^{i\omega(t-t')}\, e^{i(\omega-\omega')t'}\, d(t-t')\,dt'$$

$$= C(\omega)\; 2\pi\, \delta(\omega-\omega')$$

$$\boxed{\underbrace{\langle |x(\omega)|^2\rangle}_{\text{spektrale Dichte}} := \int \langle x(\omega)x^*(\omega')\rangle \frac{d\omega'}{2\pi} = C(\omega)} \quad (7.18)$$

... Wiener-Khintchine-Theorem

FT der Autokorrelations-fkt.

- Verallgemeinerung:

$$\boxed{\langle x_i(\underline{k},\omega)\,x_j^*(\underline{k},\omega)\rangle := \int \langle x_i(\underline{k},\omega)\,x_j^*(\underline{k},\omega')\rangle \frac{d\omega'}{2\pi} = C_{ij}(\underline{k},\omega)} \quad (7.19)$$

- Relevanz: für Experiment, Simulation

Messe: $[x(t) \longrightarrow]\; x(\omega) \longrightarrow \langle |x(\omega)|^2\rangle = C(\omega) \rightarrow C(t)$

Bsp: Lichtstreuung: Messe Streufeld $E(\omega) \rightarrow \langle |E(\omega)|^2\rangle$

$$= C_{EE}(\omega) \rightarrow C_{EE}(t)$$

↪ Info über Dynamik des Systems

(iv) Kramers-Kronig-Relation:

- Motivation: FD-Theorem: $C(\omega) \longrightarrow \chi''(\omega) \xrightarrow[\text{Relationen}]{\text{KK-}} \chi'(\omega)$

$$\boxed{\text{Kausalität} \longrightarrow \chi'(\omega) \longleftrightarrow \chi''(\omega)} \quad (7.20)$$

• Herleitung:

(1) Definiere: $\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{izt}\chi(t)\,dt = \int_{0}^{\infty} e^{izt}\chi(t)\,dt$, $\operatorname{Im} z \geq 0$!

$\longrightarrow \chi(z)$ ist analytisch im Bereich $\operatorname{Im} z \geq 0$

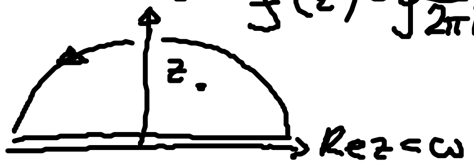
Grund: Kausalität

Eigenschaft: $\chi(-z^*) = \chi^*(z)$ (7.21)

andere Darstellung:

$$\boxed{\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i}\,\frac{\chi(\omega)}{\omega - z}} \quad (7.22)$$

Grund: Cauchysche Integralformel: $f(z) = \oint \frac{dz'}{2\pi i}\,\frac{f(z')}{z'-z}$



$$\chi(z) = (7.22) + \underbrace{\int_{\frown} \frac{dz'}{2\pi i}\,\frac{\chi(z')}{z-z'}}_{0,}$$ falls $\chi(z) \sim \frac{1}{|z|^{1+\delta}}$ für $|z| \to \infty$

(2) (7.22) $\longrightarrow$ $$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i}\,\chi(\omega)\left[\frac{1}{\omega - z} \pm \underbrace{\frac{1}{\omega - z^*}}\right]$$

$\oint \frac{\chi(z)}{z - z^*} = 0$, weil $\frac{\chi(z)}{z-z^*}$ analytisch für $\operatorname{Im} z > 0$

$$\overset{(+)}{=} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi i}\,\chi(\omega)\,\operatorname{Re}\frac{1}{\omega - z}}_{\text{lese ab: } \longrightarrow \operatorname{Re}\chi(z)} \overset{(-)}{=} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi}\,\chi(\omega)\,\operatorname{Im}\frac{1}{\omega - z}}_{\longrightarrow \operatorname{Im}\chi(z)}$$

also $$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi}\,\operatorname{Im}\chi(\omega)\left[\operatorname{Re}\frac{1}{\omega - z} + i\,\operatorname{Im}\frac{1}{\omega - z}\right] \quad (7.23)$$

$$\longrightarrow \boxed{\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi}\,\frac{\chi''(\omega)}{\omega - z}} \quad (7.24)$$

... $\chi(z)$ aus $\chi''(\omega)$

$$\longrightarrow \chi(\omega) = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi}\,\frac{\chi''(\omega')}{\omega' - (\omega + i\varepsilon)}$$

mit $\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{x-i\varepsilon}=\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\frac{x+i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}=\underbrace{P\frac{1}{x}}+i\pi\delta(x)$ (7.25)

$$\boxed{P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{x}\dots dx=\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\infty}^{-\varepsilon}+\int_{+\varepsilon}^{\infty}\frac{1}{x}\dots dx} \quad (7.26)$$

$$\longrightarrow \chi(\omega)=P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega}+i\chi''(\omega)$$

$$\longrightarrow \boxed{\chi'(\omega)=P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega}} \quad (a)$$

analog: $\boxed{\chi''(\omega)=-P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\chi'(\omega')}{\omega'-\omega}}$ (b) (7.27) [(7.23) mit $\mathrm{Re}\,\chi(\omega)$!!!]

... Kramers-Kronig-Relationen

• wegen: $\chi(-z^*)=\chi^*(z)\xrightarrow{z=\omega}\boxed{\chi''(\omega)=-\chi''(-\omega)}$ (7.28)

... Antisymmetrie!

$$(7.27)(a)\xrightarrow{(7.28)}\chi'(\omega)=P\int_0^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\chi''(\omega')}{\omega'-\omega}+P\int_0^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\chi''(\omega')}{\omega'+\omega}$$

$$\longrightarrow \boxed{\chi'(\omega)=2P\int_0^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\frac{\omega'\chi''(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}} \quad (7.29)$$

... nur $\chi''(\omega)$ für $\omega>0$ nötig!

[gut für Exp./Simulation]

7.4 Beispiel: Brownsches Teilchen

• System: thermische Bewegung in viskoser Flüssigkeit (Wärmebad!!)

• mögliche dynamische Variable:

$$\boxed{\begin{aligned}\langle |\underline{x}(t)-\underline{x}(0)|^2\rangle &= 2\left[\langle \underline{x}^2\rangle - \langle \underline{x}(0)\cdot\underline{x}(t)\rangle\right]\\ &= 2\left[\,C(0) \quad - \quad C(t)\right]\end{aligned}}$$

... mittlere quadratische Verschiebung

NB: $\langle \underline{x}(0)-\underline{x}(t)\rangle = 0\,!$

• dynamische Suszeptibilität:
vernachlässige Trägheitseffekte von Teilchen und Flüssigkeit:

$\longrightarrow \quad \underline{v}(t) = \mu\,\underline{F}(t) \quad \longrightarrow \quad \frac{d}{dt}\underline{x}(t) = \mu F(t)$

Mobilität: $\frac{1}{6\pi\eta a}$ für Kugel

$\xrightarrow{FT} \quad -i\omega\,\underline{x}(\omega) = \mu F(\underline{\omega})$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\underline{x}(\omega) = \underbrace{i\frac{\mu}{\omega}}_{\chi''(\omega)}\underline{F}(\omega)} \quad (7.31)$$

[gültig für "kleines" ω]

• FD-Theorem:

$$C(\omega) = \int \langle \underline{x}(0)\cdot\underline{x}(t)\rangle e^{i\omega t}\,dt$$

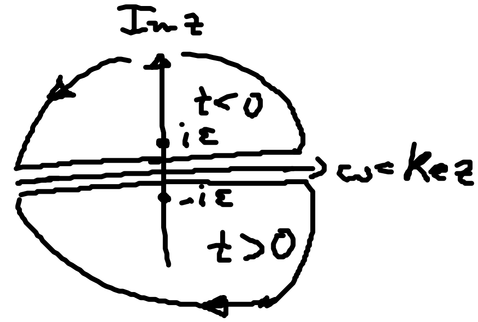
$$= 3\times\frac{2k_BT}{\omega}\chi''(\omega) = \frac{6\mu k_BT}{\omega^2}$$

für jede Raumdimension

Berechne

$$C(0) - C(t) = \int C(\omega)\left(1 - e^{-i\omega t}\right)\frac{d\omega}{2\pi}$$

$$= 6\mu k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega^2}\left(1 - e^{-i\omega t}\right)\frac{d\omega}{2\pi}$$



$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{(\omega + i\varepsilon)(\omega - i\varepsilon)}$$

$$\underset{\text{Residuensatz}}{=} \lim_{\varepsilon \to 0} 6\mu k_B T \begin{cases} -\frac{2\pi i}{2\pi}\,\frac{1 - e^{-\varepsilon t}}{-2i\varepsilon} = 3\mu k_B T\, t, & t > 0 \\ \frac{2\pi i}{2\pi}\,\frac{1 - e^{\varepsilon t}}{2i\varepsilon} = -3\mu k_B T\, t, & t < 0 \end{cases}$$

(7.30) →

$$\boxed{\begin{aligned} \langle |x(t) - x(0)|^2 \rangle &= 2\left[C(0) - C(t)\right] \\ &= 6D|t| \quad \ldots \text{Diffusion} \\ \text{mit } D &= \mu k_B T \quad \ldots \text{Einstein-Relation} \end{aligned}}$$

Fluktuationen　　Dissipation

The end